

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-309940

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

B32B 27/36  
 B05D 5/12  
 B05D 7/00  
 B05D 7/04  
 B05D 7/24  
 B32B 27/08  
 B32B 27/18  
 C08J 7/04

(21)Application number : 07-082577

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 07.04.1995

(72)Inventor : MIURA SADAMI  
KITAZAWA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 06314656  
07 55772Priority date : 19.12.1994  
15.03.1995

Priority country : JP

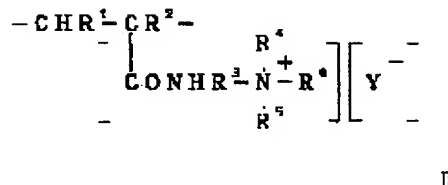
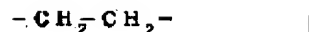
JP

(54) DESTATICIZED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a destaticized film having excellent back surface transferability of antistatic agent and obtaining high destaticization even by a relatively thin destaticized coating film by using the agent represented by a specific chemical structure and to use the destaticized film for a magnetic card, a packaging material, a graphic material, an OHP film or a magnetic recording medium.

CONSTITUTION: An antistatic agent containing a copolymer of 10 to 99mol% of ethylene unit represented by a formula I, 0 to 80 mol% of acrylic acid unit represented by a formula II and 1 to 40mol% of a unit containing a cationic nitrogen group at a side chain and represented by a formula III as main ingredients is synthesized with the one surface of a polyester film. A destaticized film is provided with a destaticized coating film formed by coating with aqueous coating fluid containing the agent, drying it and orienting it. In the formula II, R1, R2 are H or CH3, X is H, 1-10C saturated hydrocarbon group or the part of the H indicates a hydroxyl group, and a saturated hydrocarbon group in which the part of the H is substituted for a hydroxyl group, an alkoxy group or a glycidyl group. In the formula III, R1, R2 are H or CH3, R3 is 2-10C saturated hydrocarbon, and Y is halogen ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 0 9 9 4 0

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 1 月 2 6 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 27/36			B32B 27/36	
B05D 5/12			B05D 5/12	C
7/00			7/00	H
7/04			7/04	
7/24	301		7/24	301 C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 1 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 7 - 8 2 5 7 7	(71) 出願人	0 0 0 0 0 3 0 0 1 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(22) 出願日	平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 4 月 7 日	(72) 発明者	三浦 定美 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社相模原研究センター内
(31) 優先権主張番号	特願平 6 - 3 1 4 6 5 6	(72) 発明者	北澤 諭 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社相模原研究センター内
(32) 優先日	平 6 ( 1 9 9 4 ) 1 2 月 1 9 日	(74) 代理人	弁理士 前田 純博
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		
(31) 優先権主張番号	特願平 7 - 5 5 7 7 2		
(32) 優先日	平 7 ( 1 9 9 5 ) 3 月 1 5 日		
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

(54) 【発明の名称】 制電性フィルム

(57) 【要約】

【目的】 帯電防止性、背面転写性、回収性、耐ブロッキング性に優れた磁気記録材料等に有用な制電性フィルムを提供する。

【構成】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、エチレン系構成単位 1 0 ~ 9 9 モル%、アクリル酸系構成単位 0 ~ 8 0 モル% 及び側鎖にカチオン窒素基を有する構成単位 1 ~ 4 0 モル% の共重合体からなる帯電防止剤を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた制電性塗膜が設けられている制電性フィルム。

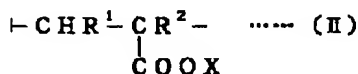
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、下記式 (I) で示される構成単位 (i) 10～99 モル%、下記式 (II) で示される構成単位 (ii) 0～80 モル%及び下記式 (III) で示される構成単位 (iii) 1～40 モル%の共重合体 (A-1) を主成分とする帯電防止剤 (A) を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた制電性塗膜が設けられている制電性フィルム。

## 【化 1】

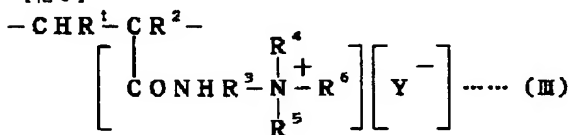


## 【化 2】



【式 (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  は H 又は  $CH_3$ ； $X$  は H、炭素数が 1～10 の飽和炭化水素基又は H の一部が水酸基、アルコキシ基若しくはグリシジル基で置換された炭素数が 1～10 の飽和炭化水素基を示す】

## 【化 3】



【式 (III) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  は H 又は  $CH_3$ ； $R^3$  は炭素数が 2～10 アルキレン基； $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は炭素数が 1～15 の飽和炭化水素基又は H の一部が水酸基、アルコキシ基若しくはグリシジル基で置換された炭素数が 1～15 の飽和炭化水素基； $Y^-$  はハロゲンイオン、モノ若しくはポリハロゲン化アルキルイオン、ナイトレートイオン、サルフェートイオン、アルキルサルフェートイオン、スルホネートイオン又はアルキルスルホネートイオンを示す】

【請求項 2】 共重合体 (A-1) が、上記式 (I) で示される構成単位 (i) 50～96 モル%、上記式 (I) で示される構成単位 (ii) 0～25 モル%及び上記式 (III) で示される構成単位 (iii) 4～25 モル%の共重合体であり、式 (III) 中の  $Y^-$  が、 $R^7 SO_3^-$  で示されるアルキルスルホネートイオン（但し  $R^7$  は炭素数が 1～5 の飽和炭化水素基）である請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 3】 帯電防止剤 (A) が、共重合体 (A-1) 並びに分子内にリン酸塩基及び／若しくはスルホン酸塩基を有する共重合体 (A-2) 又は分子内に 4 級アミン塩を有する化合物 (A-3) を成分として含む請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 4】 水性塗液が、帯電防止剤 (A) 5～10 重量%と、ポリエステル樹脂 (B-1)、アクリル樹脂 (B-2) 及びアクリル変性ポリエステル樹脂 (B-

3) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のバインダー樹脂 (B) 0～95 重量%の組成物を含む請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 5】 共重合体 (A-1) が、上記式 (I) で示される構成単位 (i) 60～95 モル%、上記式 (I) (但し、式 (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  は H 又は  $CH_3$ ； $X$  は H 又は炭素数が 1～6 の飽和炭化水素基) で示される構成単位 (ii) 0～25 モル%及び上記式 (III) (但し式 (III) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  は H 又は  $CH_3$ ； $R^3$  は炭素数が 2～10 のアルキレン基； $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は炭素数が 1～5 の飽和炭化水素基； $Y^-$  は  $R^7 SO_3^-$  で示されるアルキルスルホネートイオン、 $R^7$  は炭素数が 1～5 の飽和炭化水素基) で示される構成単位 (iii) 5～15 モル%であり、アクリル樹脂 (B-2) が二次転移点 20～100℃のアクリル系樹脂であって、制電性塗膜が帯電防止剤 (A) 10～80 重量%、バインダー樹脂 (B) 20～80 重量%並びに界面活性剤 (C) 0～25 重量%からなる組成物を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられ、表面エネルギーが 37～73 dyne/cm かつ水接触角が 40～110 度である磁気カードに用いる請求項 4 記載の制電性フィルム。

【請求項 6】 ポリエステルフィルムが磁気カード用白色ポリエステルフィルムである請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 7】 ポリエステルフィルムが透明ポリエステルフィルムである請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 8】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に制電性塗膜を設けた制電性フィルムの片面に磁性層を積層した磁気カードに用いる請求項 1 記載の制電性フィルム。

【請求項 9】 磁性層を積層した反対の面に、紫外線硬化インキ層を設けた請求項 8 記載の制電性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は制電性フィルムに関し、更に詳しくは帯電防止性、背面転写性、耐削れ性、耐ブロッキング性、回収性に優れた、磁気カード（例えばテレホンカード、プリペイドカード）、電子材料、グラフィック材料、製版フィルム、OHP フィルム、磁気記録材料（例えばオーディオテープ、ビデオテープ等の磁気テープやフロッピーディスク等の磁気ディスク）等に有用な、特に磁気カード用に有用な制電性フィルムに関する。

## 【0002】

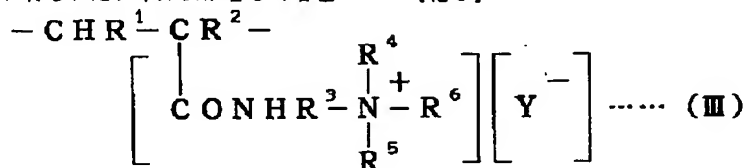
【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルからなるフィルムは磁気カード用として、また包装材料、写真材料、グラフィック材料等の一般工業材料用や磁気テープ等の磁気記録材料用として広く使用されている。しかしながら、かかるポリエステルフィルムは表面固有抵抗が大きく、摩

擦等で帯電し易いという欠点を有している。フィルムが帯電すると、フィルム表面にゴミやほこりが付着し、これらによるトラブルが生じる。また、加工工程で放電が起り、有機溶剤を用いている場合には引火の危険が生じる。

【0003】このような帯電によるトラブルを防ぐ方法の一つとして、フィルム表面に制電性塗膜を形成する方法が種々提案され、かつ実用化されている。この制電性塗膜に含有させる帯電防止剤としては低分子型のものや高分子型のものが知られているが、それぞれ長短を有する。そこで、帯電防止剤はその特性を用途に合わせて使い分けられている。

【0004】例えば低分子型の帯電防止剤としては、スルホン酸塩基を有する長鎖アルキル化合物（特開平 4-28728 号）等のような界面活性剤型のアニオン系帯電防止剤が知られており、また高分子型の帯電防止剤としては、主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマー（特開平 3-255139 号、特開平 4-288127 号、特開平 6-172562 号）や、スルホン酸塩変性ポリスチレン（特開平 5-320390 号）等が知ら

れている。【0005】しかし、低分子型の帯電防止剤を用いた制電性塗膜では、帯電防止剤の一部が塗膜中を移動して界面に集積しフィルムの反対面等に移行することによる問題や、帯電防止性（制電性）が経時的に悪化するという問題がある。一方、高分子型の帯電防止剤を用いた制電性塗膜では、良好な制電性を得るために多量の帯電防止剤の配合が必要であったり、膜厚の厚い制電性塗膜を形成させることが必要であるため経済的でない。また、製品とならない屑フィルム（例えば製品から切断除去したフィルム端部等）を回収し、フィルム製造用の再生材料として使用すると、溶融製膜の際に再生材料中に含まれる塗膜成分が熱劣化し、得られたフィルムが著しく着色



【0012】【式 (III) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は H 又は C $\text{H}_2$ ； $\text{R}^3$  は炭素数が 2～10 アルキレン基； $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は炭素数が 1～15 の飽和炭化水素基又は H の一部が水酸基、アルコキシ基若しくはグリシジル基で置換された炭素数が 1～15 の飽和炭化水素基； $\text{Y}^-$  はハロゲンイオン、モノ若しくはポリハロゲン化アルキルイオン、ナイトレートイオン、サルフェートイオン、アルキルサルフェートイオン、スルホネートイオン又はアルキルスルホネートイオンを示す】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】【ベースフィルム】本発明においてベース

し実用性に欠ける（回収性が劣る）ものとなる等の問題がある。更に、フィルム同志が剥離し難い（ブロッキング）欠点や塗膜が削れ易い欠点等がありその解決が望まれている。

【0006】

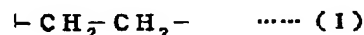
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解消し、帯電防止性、背面転写性、回収性、耐削れ性、耐ブロッキング性に優れた制電性フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、本発明によれば、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、下記式 (I) で示される構成単位 (i) 10～99 モル%、下記式 (II) で示される構成単位 (ii) 0～80 モル%及び下記式 (III) で示される構成単位 (iii) 1～40 モル%の共重合体 (A-1) を主成分とする帯電防止剤 (A) を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた制電性塗膜が設けられている制電性フィルムにより達成される。

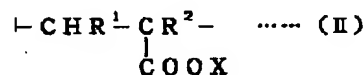
【0008】

【化 4】



【0009】

【化 5】



【0010】【式 (II) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は H 又は  $\text{CH}_3$ ；X は H、炭素数が 1～10 の飽和炭化水素基又は H の一部が水酸基、アルコキシ基若しくはグリシジル基で置換された炭素数が 1～10 の飽和炭化水素基を示す】

【0011】

【化 6】

フィルムはポリエステルフィルムであるが、該フィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる線状ポリエステルである。

【0014】このジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を挙げることができ、特にテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0015】また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレン

グリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができ、特にエチレングリコールが好ましい。

【0016】かかるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート或いはポリエチレン-2, 6-ナフタレートが高ヤング率である等の機械的特性に優れ、耐熱寸法安定性がよい等の熱的特性等に優れたフィルムが得られるため好ましい。

【0017】上記のポリエステルは、上記ジカルボン酸成分或いはグリコール成分等を共重合したポリエステルであってもよく、三官能以上の多価カルボン酸成分或いはポリオール成分をポリエステルが実質的に線状となる範囲（例えば5モル%以下）で少量共重合したポリエステルであってもよい。

【0018】かかるポリエステルは常法によりつくることができ、ポリエステルの固有粘度が0.45以上であるとフィルムの剛性が大きい等の機械的特性が良好となるため好ましい。

【0019】上記のポリエステルには、フィルムの滑り性を良好なものとするため、滑剤として平均粒径が0.01~20 $\mu$ m程度の有機や無機の微粒子を、例えば0.001~5重量%の配合割合で含有させることができる。かかる微粒子の具体例として、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、炭化珪素、酸化錫、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子等を好ましく挙げることができる。

【0020】前記微粒子以外にも着色剤、公知の帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤（滑り剤）、触媒、蛍光増白剤、可塑剤、架橋剤、紫外線吸収剤、他の樹脂等を必要に応じて添加することができる。

【0021】本発明におけるベースフィルムには、制電性フィルムの用途によって透明ポリエステルフィルムや白色ポリエステルフィルムを用いることができる。この透明ポリエステルフィルムとは、延伸後の光線透過率が60%以上のものであり、特に80%以上のものが好ましい。また、白色ポリエステルフィルムとは、ポリエステルの例えば酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素等を5~30重量%配合したものであり、延伸後の光線透過率が60%未満のもの、特に30%以下のものが好ましい。白色ポリエステルフィルムをベースフィルムに用いた白色の制電性フィルムは特に磁気カード用に好ましく用いられる。

【0022】本発明におけるポリエステルフィルムは、従来から知られている方法で製造することができる。例えば、前記ポリエステルの溶液を冷却ドラム上にキャスト

トして未延伸フィルムとし、該未延伸フィルムを縦方向、次いで横方向に逐次二軸延伸する方法、或いは縦方向と横方向に同時二軸延伸する方法で製造できる。更に縦方向及び／又は横方向に再度延伸することもできる。延伸処理はポリエステルの二次転移点（Tg）より高い温度で、夫々の方向に2倍以上、さらには3倍以上延伸することで行うのが好ましい。その際、面積延伸倍率は8倍以上、さらには9倍以上とするのが望ましい。面積延伸倍率の上限は、フィルムの用途にもよるが、35倍、さらには30倍とするのが好ましい。延伸後に熱処理して配向結晶化を完結させることが好ましい。

【0023】【帯電防止剤（A）】本発明において、制電性塗膜は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、共重合体（A-1）を主成分とする帯電防止剤（A）を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられる。

【0024】【共重合体（A-1）】本発明における共重合体（A-1）は、前記の構成単位（i）、（ii）及び（iii）からなる共重合体であり、下記の方法等により得ることができる。

【0025】例えば、共重合体（A-1）に構成単位（i）を導入するには単量体としてエチレンを用い、構成単位（ii）を導入するには単量体としてアクリル酸エチル、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチル等を用いることができ、構成単位（iii）を導入するには、例えば下記の方法を用いることができる。

【0026】即ち、重量平均分子量が10,000~500,000のエチレン・アクリル酸エステル（エチルエステル、メチルエステル、プロピルエステル等）共重合体に水を加えてオートクレーブ内にて加圧高温下で反応させ分解減成を行って、重量平均分子量が2,000~100,000のエチレン・アクリル酸・アクリル酸エステル共重合体を生成させる。次いで、このエチレン・アクリル酸・アクリル酸エステル共重合体と、N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン（例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン等）とを反応させてアミド化し、最後に4級アルキル化反応をおこなわせて4級カチオンイオン対を導入することができる。

【0027】尚、構成単位（iii）は前記の式（III）で示される構造であり、式（III）で、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はH又はCH<sub>3</sub>；R<sup>3</sup>は炭素数が2~10アルキレン基；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は炭素数が1~15の飽和炭化水素基又はHの一部が水酸基、アルコキシ基若しくはグリシジル基で置換された炭素数が1~15の飽和炭化水素基；Y<sup>+</sup>はハロゲンイオン（Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等）、モノ若しくはポリハロゲン化アルキルイオン（CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>、CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup>、CH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>等）、ナイトレートイオン（N

O,  $\cdot$ ), サルフェートイオン ( $\text{HOSO}_2\cdot$ ), アルキルサルフェートイオン ( $\text{CH}_3\text{OSO}_2\cdot$  等), スルホネートイオン ( $\text{HSO}_2\cdot$ ) 又はアルキルスルホネートイオン ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot$  等) を示す。

【0028】共重合体 (A-1) には、この他にアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、スチレン、塩化ビニル、メタリル酸ソーダ等の他の単量体成分も少量であれば共重合することができる。

【0029】共重合体 (A-1) の共重合割合は、構成単位 (i) が10~99モル%、構成単位 (ii) が0~80モル%及び構成単位 (iii) が1~40モル%であり、更に好ましい共重合割合は、構成単位 (i) が30~97モル%、構成単位 (ii) が0~70モル%及び構成単位 (iii) が2~25モル%である。

【0030】構成単位 (i) の割合が10モル%未満では制電性塗膜の耐熱性が不足するため回収性が劣り、99モル%を越えると塗膜とベースフィルムとの接着性が低下する。また、構成単位 (ii) が80モル%を越えると制電性塗膜の制電性、耐熱性が不足する。更に構成単位 (iii) が1モル%未満では制電性塗膜の制電性が不足し、40モル%を越えると制電性塗膜の耐熱性が不足する。

【0031】尚、共重合体 (A-1) の共重合割合が、構成単位 (i) 50~96モル%、構成単位 (ii) 0~25モル%及び構成単位 (iii) 4~25モル%からなり、前記式 (III) 中の  $\text{Y}^{\cdot}$  が、 $\text{R}^1\text{SO}_2\cdot$  で示されるアルキルスルホネートイオン (但し  $\text{R}^1$  は炭素数が1~5の飽和炭化水素基) であると、塗膜とベースフィルムとの接着性、塗膜の制電性が優れ、特に塗膜の耐熱性が良好であるため回収性が極めて優れたものになるため好ましい。

【0032】共重合体 (A-1) の平均分子量 (数平均分子量) は任意であるが、1,000~300,000であることが好ましい。この平均分子量が1,000未満であると帯電防止剤 (A) の背面転写性が悪化する傾向があり、平均分子量が500,000を越えると水性塗液の粘度が高くなりすぎフィルムに均一に塗布し難くなるため好ましくない。

【0033】[共重合体 (A-2)] 帯電防止剤 (A) は、共重合体 (A-1) と共重合体 (A-2) を成分として含むものであることが制電性が良好となるため好ましい。共重合体 (A-2) の割合は共重合体 (A-1) を超えないものであることが好ましい。

【0034】この共重合体 (A-2) は分子内にリン酸塩基及び/若しくはスルホン酸塩基を有する共重合体である。かかる共重合体 (A-2) は、例えば分子内に不飽和二重結合を有し、かつ分子内にリン酸塩基及び/若しくはスルホン酸塩基を有する単量体を重合することにより得られる。

【0035】分子内に不飽和二重結合を有し、かつ分子内にリン酸塩基を有する単量体としては、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0036】

【化7】 $\text{CH}_2=\text{CHOR}^1\text{OP}(=\text{O})(\text{OM})$ ;  
 $\text{CH}_2=\text{CHOR}^1\text{OP}(=\text{O})(\text{OM})(\text{OR}^1)$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_n\text{OP}(=\text{O})(\text{OM})$ ;  
 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_n\text{OP}(=\text{O})(\text{OM})(\text{OR}^1)$

【ここで、 $\text{R}^1$  は炭素数が2~10アルキレン基又はフェニレン基;  $\text{R}^1$  は炭素数1~4のアルキル基又はポリアルキレンオキシド基; Mは1価の金属元素、アンモニウム基又は第1級~第4級アンモニウム基を示す]

【0037】また、分子内に不飽和二重結合を有し、かつスルホン酸塩基を有する単量体としては、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0038】

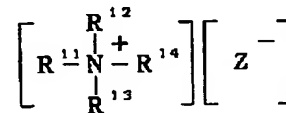
【化8】 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3\text{M}$   
 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1\text{SO}_3\text{M}$

【ここで、Mは1価の金属元素、アンモニウム基又は第1級~第4級アンモニウム基;  $\text{R}^1$  は -C, H, - (o-フェニレン基、m-フェニレン基又はp-フェニレン基) を示す]

【0039】[4級アミン塩を有する化合物 (A-3)] また、帯電防止剤 (A) は、共重合体 (A-1) と4級アミン塩を有する化合物 (A-3) を成分として含むものであることが制電性塗膜の制電性が良好となるため好ましい。4級アミン塩を有する化合物 (A-3) の割合は共重合体 (A-1) を超えないものであることが好ましい。この4級アミン塩を有する化合物 (A-3) とは、下記の一般式で示される化合物である。

【0040】

【化9】

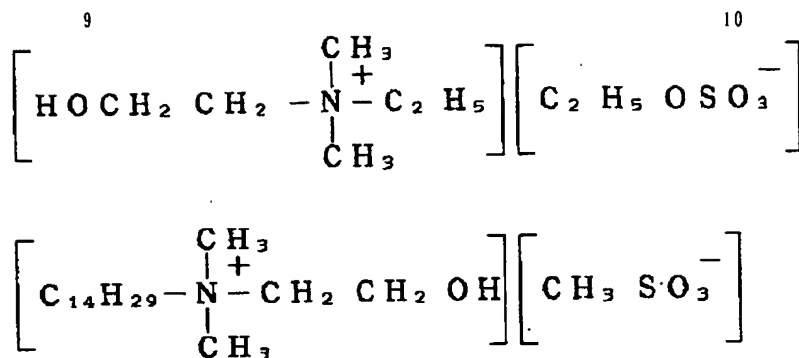


【0041】[上記の一般式で、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  は炭素数が1~30のアルキル基、アリール基、アラール基、脂環族基、水酸基を有するアルキル基またはポリアルキレンオキシド基;  $\text{Z}^-$  は  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{R}^{15}\text{OSO}_2^-$ 、 $\text{R}^{15}\text{SO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  または  $\text{R}^{15}\text{COO}^-$  (但し、 $\text{R}^{15}$  は炭素数が1~12のアルキル基、アリール基、アラール基または脂環族基) である。]

かかる化合物の具体例として、下記の化合物を挙げることができる

【0042】

【化10】



【0043】【バインダー樹脂（B）】本発明における制電性塗膜には、塗膜とベースフィルムとの接着をより強固なものとするため、帯電防止剤（A）とバインダー樹脂（B）とが含まれることが好ましい。このバインダー樹脂としてはポリエステル樹脂（B-1）、アクリル樹脂（B-2）、アクリル変性ポリエステル樹脂（B-3）等を例示することができ、これらの樹脂から選ばれる1種以上の樹脂を用いることが好ましい。特にポリエステル樹脂（B-1）またはアクリル樹脂（B-2）を用いると、制電性塗膜とベースフィルムとの接着性が良好になるため好ましく、ポリエステル樹脂（B-1）とアクリル樹脂（B-2）とを併用すると接着性が良好で、かつ制電性フィルムを回収し再使用する際に再生フィルムの着色を抑制できるため好ましい。ポリエステル樹脂（B-1）とアクリル樹脂（B-2）とを併用する場合は、ポリエステル樹脂（B-1）をアクリル樹脂（B-2）よりも多い量用いることが好ましい。

【0044】【ポリエステル樹脂（B-1）】ポリエステル樹脂（B-1）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを構成成分とする線状ポリエステルである。

【0045】このジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等を好ましく例示することができる。

【0046】また、グリコール成分としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加体、水添ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加体、1,4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を好ましく例示することができる。

【0047】このポリエステル樹脂（B-1）には親水性を付与するためにスルホン酸塩基を有する成分を共重合することができる。ポリエステル樹脂（B-1）に親水性を付与すると、水性塗液中での分散性が良好となる。かかる成分としては、例えば5-Naスルホイソフ

タル酸、5-Kスルホイソフタル酸等を挙げることができる。

【0048】ポリエステル樹脂（B-1）は、三官能以上の多価化合物を実質的に線状のポリマーとなる範囲で少量（例えば5モル%以下）共重合したものであってもよい。かかる三官能以上の多価化合物としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン等を例示することができる。

20 【0049】【アクリル樹脂（B-2）】アクリル樹脂（B-2）は、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等で例示されるアクリル系単量体を主成分とする重合体或いは共重合体であり、例えばスチレン、α-メチルスチレン、スチレンスルホン酸ソーダ、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ビニルスルホン酸ソーダ、メタリル酸ソーダ等の共重合成分を共重合した共重合体であってもよい。

30 【0050】【アクリル変性ポリエステル樹脂（B-3）】アクリル変性ポリエステル樹脂（B-3）は、前記ポリエステル樹脂の存在下でアクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等で例示されるアクリル系単量体を重合させてつくられたグラフト共重合体であり、スチレン、α-メチルスチレン、スチレンスルホン酸ソーダ、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ビニルスルホン酸ソーダ、メタリル酸ソーダ等の単量体を共重合成分として含むものであってもよい。

50 【0051】【その他のバインダー樹脂】制電性塗膜には塗膜とベースフィルムとの接着性を調節するため上記



以外のバインダー樹脂を配合することができ、かかる樹脂としては、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂、水溶性樹脂等を挙げることができる。

【0052】【界面活性剤(C)】本発明における制電性塗膜には、塗膜とベースフィルムとの接着を強固なものとし、制電性フィルムの耐ブロッキング性を良好なものとするため、界面活性剤(C)を配合することができる。かかる界面活性剤(C)としては、例えばアルキレンオキサイド単独重合体、アルキレンオキサイド共重合体、脂肪族アルコール・アルキレンオキサイド付加物、長鎖脂肪族置換フェノール・アルキレンオキサイド付加重合物、多価アルコール脂肪酸エステル、長鎖脂肪族アミドアルコール等のノニオン系界面活性剤、4級アンモニウム塩を有する化合物、アルキルピリジニウム塩を有する化合物、スルホン酸塩を有する化合物等のカチオン系又はアニオン系界面活性剤等を挙げることができ、特にノニオン系界面活性剤が塗膜とベースフィルムとの接着性や制電性フィルムの耐ブロッキング性に対する効果が優れるため好ましい。

【0053】【制電性塗膜】本発明における制電性塗膜は、前記の帯電防止剤(A)を含む塗膜であるが、更にバインダー樹脂(B)を含む組成物からなる塗膜であることが好ましい。制電性塗膜に含まれる帯電防止剤

(A)の割合は、制電性を良好なものにするため5重量%以上であることが好ましく、10重量%以上であることが更に好ましい。帯電防止剤(A)の割合が5重量%未満であると制電性が不足する。

【0054】本発明における制電性塗膜は、前記の帯電防止剤(A)10~80重量%、バインダー樹脂(B)20~80重量%並びに界面活性剤(C)25重量%以下を含む組成物からなり、帯電防止剤(A)が、前記式(I)で示される構成単位(i)60~95モル%、前記式(II)(但し、式(II)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はH又はCH<sub>3</sub>；XはH、炭素数が1~6の飽和炭化水素基)で示される構成単位(ii)0~25モル%及び前記式(III)

(但し式(III)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はH又はCH<sub>3</sub>； $R^3$ は炭素数が2~10のアルキレン基； $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数が1~5の飽和炭化水素基； $Y^-$ が $R^7$ SO<sub>3</sub><sup>-</sup>で示されるアルキルスルホネートイオン、 $R^7$ は炭素数が1~5の飽和炭化水素基)で示される構成単位(iii)5~15モル%からなる共重合体(以下『共重合体A-1-1』という)であり、バインダー樹脂(B)が、二次転移点20~100℃のアクリル樹脂(B-2)(以下『アクリル樹脂(B-2-1)』という)であって、制電性塗膜の表面エネルギーが37~73dyne/cmかつ水接触角が40~110度であることが、制電性フィルムを例えば磁気カード用に用いた際に塗膜とベースフィルムとの接着性や制電性フィルムの耐ブロッキング性、耐熱性、低温度における制電性が優れるため特に好

ましい。

【0055】上記の制電性塗膜において、帯電防止剤(A)が10~80重量%の範囲であると塗膜とベースフィルムとの接着性および制電性が良好であり、バインダー樹脂(B)が20~80重量%の範囲であると制電性および塗膜とベースフィルムとの接着性が良好であり、界面活性剤(C)が25重量%以下であると塗膜とベースフィルムとの接着性および制電性フィルムの耐ブロッキング性が良好なものとなる。

【0056】上記の制電性塗膜に用いる共重合体(A-1-1)は、前記式(II)がメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルから導かれる構造であり、前記式(III)中の $Y^-$ がCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>またはC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>であることが好ましい。

【0057】また、上記の制電性塗膜に用いるアクリル樹脂(B-2-1)は二次転移点が20~100℃であって、アクリル酸エステル系モノマーを主成分とする不飽和モノマーの共重合体であることが好ましく、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、クロトン酸エチル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ソーダ、メタクリル酸カリ、アクリル酸アンモニウム、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド等の単量体を主成分とし、必要であれば塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルエーテル、ブタジエン、イソプレン、ビニルスルホン酸ソーダ等を共重合成分に用いて得られる共重合体を挙げることができる。アクリル樹脂(B-2-1)の二次転移温度が20℃未満であると耐ブロッキング性が劣ることがあり、100℃を超えると耐削れ性が低下することがある。

【0058】ここで耐ブロッキング性とは、長尺フィルムをロール状に巻いて保管した際にフィルム同士の粘着(ブロッキング)が生じ難い特性のことであり、耐削れ性とは塗膜を塗設したフィルムが加工工程においてロール類により摩擦を受けたり加圧を受けたりした際に、塗膜がベースフィルムから脱離(削れ)し難い特性のことである。

【0059】また共重合体(A-1-1)の平均分子量は3,000~1,000,000であることが好ましい。

【0060】更に、制電性塗膜の表面エネルギーが37~73dyne/cmかつ水接触角が40~110度であると制電性や紫外線硬化性インキとの接着性が優れたものになるため好ましい。表面エネルギー及び水接触角が上記の範囲となる制電性塗膜は、共重合体(A-1-1)、アクリル樹脂(B-2-1)および界面活性剤

(C) の組成割合を前記の範囲内で組合わせることにより得ることができる。

【0061】例えば、共重合体(A-1-1)は制電性塗膜の表面エネルギーを高める方向に作用するのでアクリル樹脂(B-2-1)を配合し、更に必要に応じて界面活性剤(C)を加えて上記の範囲内に調整することができる。また、共重合体(A-1-1)は制電性塗膜の水接触角を大きくする方向に作用するのでアクリル樹脂(B-2-1)を配合し、更に必要に応じて界面活性剤(C)を加えて上記の範囲内に調整することができる。

【0062】〔水性塗液〕本発明においては、前記帯電防止剤(A)を含む水性塗液を用いて制電性塗膜を塗設するが、この水性塗液には制電性塗膜表面の滑り性を良好なものとし、フィルムの耐ブロッキング性を良好なものとするため滑剤を添加することができる。かかる滑剤としては、例えばポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の微粒子を挙げることができる。これらの樹脂の微粒子は、制電性塗膜に微粒子状に含まれるものであれば熱可塑性であっても熱硬化性のものであってもよい。

【0063】水性塗液には、更にその他の成分として界面活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤(A)以外の帯電防止剤、着色剤、顔料、蛍光増白剤、可塑剤、架橋剤、滑り剤(ワックス等の滑り性付与剤)、紫外線吸収剤等を配合することができる。

【0064】水性塗液の固形分濃度は、1~30重量%が好ましく、特に2~20重量%が好ましい。固形分濃度がこの範囲にあると水性塗液の粘度が塗布に適したものになる。本発明に用いる水性塗液は、水溶液、水分散液、乳化液等任意の形態で用いることができる。また、水性塗液には少量の溶剤が含まれていてもよい。

【0065】水性塗液には、更にその他の成分として界面活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤(A)以外の帯電防止剤、着色剤、顔料、蛍光増白剤、可塑剤、架橋剤、滑り剤(ワックス等の滑り性付与剤)、紫外線吸収剤等を配合することができる。

【0066】水性塗液の固形分濃度は、1~30重量%が好ましく、特に2~20重量%が好ましい。固形分濃度がこの範囲にあると水性塗液の粘度が塗布に適したものになる。本発明に用いる水性塗液は、水溶液、水分散液、乳化液等任意の形態で用いることができる。また、水性塗液には少量の溶剤が含まれていてもよい。

【0067】〔制電性塗膜の塗設〕本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、前記水性塗液を塗布し、加熱乾燥、延伸することにより制電性塗膜を塗設するが、水性塗液の塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えばグラビアコート法、リバースロールコート法、ダイコート法、キスコート法、リバースキスコート法、オフセットグラビアコート法、マ

イヤーバーコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法、カーテンコート法等を単独または組み合わせて適用することができる。水性塗液のWET塗布量は走行しているフィルム1m<sup>2</sup> 当り1~20g、特に2~12gが好ましい。塗布量がこの範囲であると乾燥が容易になり、かつ塗布斑が生じ難いので好ましい。

【0068】本発明で水性塗液を塗布するポリエステルフィルムとは、延伸可能なポリエステルフィルムであり、例えばポリエステルの熱溶融せしめ、そのままフィルム状とした未延伸フィルム；未延伸フィルムを縦方向(長手方向)または横方向(幅方向)の何れか一方に延伸せしめた一軸延伸フィルム；縦方向或いは横方向の一軸延伸フィルムを横方向或いは縦方向に逐次延伸せしめた(更に延伸可能な)二軸延伸フィルム、または未延伸フィルムを縦方向および横方向の二方向に同時延伸せしめた(更に延伸可能な)二軸延伸フィルムを挙げることができる。かかる延伸後のポリエステルの厚さは、1~300μmが好ましい。

【0069】水性塗液は前記延伸可能なポリエステルのうち一軸延伸フィルム、特に縦方向の一軸延伸フィルムに塗布することが、制電性塗膜の接着性が強固なものになり、かつ効率良く制電性フィルムを製造するため好ましい。例えば、ポリエステルの熱溶融し、シート状に押し出し冷却して未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを縦方向に延伸して一軸延伸フィルムとした後、水性塗液を塗布し、乾燥しつつ横方向に延伸し、必要なら更に縦や横に再延伸した後熱処理して制電性塗膜を塗設した制電性フィルムがつくられる。

【0070】本発明において水性塗液を塗布した後、乾燥させる温度は80~160℃とすることが塗液を迅速に乾燥させることができるため好ましい。この乾燥のための加熱はポリエステルの延伸する過程の加熱を兼ねることができる。また、ポリエステルの熱処理する温度は180~250℃とすることができる。

【0071】塗設した制電性塗膜の厚さは0.005~3μm、特に0.015~1μmが好ましい。塗膜の厚さが0.005μmよりも薄いと制電性が不足することがあり、1μmを超えると塗膜が削れ易くなることがあるため好ましくない。

【0072】〔磁気カード〕本発明の制電性フィルムは磁気カード用として有用であり、白色ポリエステルフィルムをベースフィルムに用いた白色の制電性フィルムは特に磁気カード用に好ましく用いられる。尚、ここでいう磁気カードとは、例えば制電性フィルムの片面に磁気記録層(磁性層)を設け、もう一方の面にUVインキ等により印刷層を設けたカードのことである。この磁性層は、例えば磁性酸化鉄、変性塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、分散剤等からなる磁気塗料をベースフィルムに塗布し乾燥することにより塗設

することができ、磁気カードとして使用するには磁性層の上に更に保護層を設けて用いることができる。また、UVインキ等による印刷層は、例えば末端にアクリル基を有するポリウレタンオリゴマーや末端にアクリル基を有するビニルポリマー等に光増感剤、着色剤等を配合したインキをベースフィルムの制電性塗膜塗設面に印刷し、紫外線を照射して硬化させることにより設けることができる。

【0073】磁気カードに用いる制電性フィルムの厚みは、例えば50~300 $\mu$ m、特に150~250 $\mu$ m 10  
のものがカードの剛性が良好となるため好ましい。

【0074】〔透明制電性フィルム〕また、透明ポリエステルフィルムをベースフィルムに用いた透明制電性フィルムは磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録材料や電子材料、グラフィックフィルム、製版フィルム、OHPフィルム用に好ましく用いられ、フィルムの厚みは用途により変わるが、例えば15~160 $\mu$ m、特に25~100 $\mu$ mのものが好ましく用いられる。

【0075】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。各特性値は下記の方法で測定した。尚、例中の平均分子量は数平均分子量を意味する。 20

【0076】1. 表面固有抵抗

サンプルフィルムを21℃×52%RHで19時間保持した後、フィルム塗布面の表面固有抵抗を振動容量型電位差測定器TR-84M型(タケダ理研社製)を用いて測定した。尚、印加電圧は100V $\phi$ とした。

【0077】2. 背面転写性

サンプルフィルムの水性液塗布面と非塗布面とを重ねて6Kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加え、50℃×70%RHの条件で8時間放置した後、非塗布面の水接触角( $\theta$ :背面転写性の代用特性)を測定し、下記の基準により評価し 30

ランクA: 1KV $\geq$ 飽和帯電圧

(実用上問題とならない)

ランクB: 2KV $\geq$ 飽和帯電圧>1KV (実用上やや問題となる)

ランクC: 飽和帯電圧>2KV (実用上問題となる)

【0082】5. インキ接着性

サンプルフィルムの塗膜塗設面に紫外線硬化インキ(ビスアクリルポリウレタンオリゴマー、光重合開始剤、光増感剤及び紅色着色剤の混合物)を8 $\mu$ mの厚みで塗布し、紫外線を照射して硬化させた後、硬化インキ層表面にセロテープを貼付し、セロテープに剥離力を加えた際の各層間の剥離状態を観察し下記のとおりに評価した。 40

【0083】ランクA: セロテープとインキ層間が剥離した(インキ接着性良好)

ランクB: 塗膜とインキ層間が部分的に凝集破壊状に剥離した(インキ接着性やや良好)

ランクC: 塗膜とインキ層間が層状に剥離した(インキ接着性不良)

【0084】6. 耐熱性

塗膜を設けたサンプルフィルム12gを窒素雰囲気下に 50

た。

A:  $\theta \geq 55^\circ$  .....背面転写性良好

B:  $55^\circ > \theta \geq 48^\circ$  .....背面転写性やや良好

C:  $48^\circ > \theta$  .....背面転写性不良

水接触角は上記サンプルフィルムを、水性液非塗布面を上にして接触角測定装置(エルマ社製)にセットし、温度23℃の条件にて水滴を落下させてから1分後の接触角を読み取るにより測定した。尚、背面転写が全く無いフィルムの水接触角は60~75°であり、背面転写性良好なフィルムの水接触角は55°以上であり、背面転写が著しい(背面転写性不良)フィルムの水接触角は48°未満である。

【0078】3. 再生フィルムの着色度(回収性)

塗膜を設けないフィルムを粉碎し、押出機にて約300℃にて熔融しチップ化した。次いで、得られたチップを用いて熔融製膜し、ブランクフィルムを作成した。このフィルムの着色度をブランクとした。一方、塗膜を設けたサンプルフィルムを粉碎し、押出機にて約300℃にて熔融しチップ化した。次いで、得られたチップを用いて熔融製膜し、再生フィルムを作成した。このフィルムの着色度を下記の基準により評価した。

【0079】

ランクA: 着色度がブランクフィルム並み

ランクB: フィルムがやや着色している

ランクC: フィルムの着色度が大きく実用性に欠ける

【0080】4. 飽和帯電圧

22℃×44%RHで10時間保持したサンプルフィルムの塗膜塗設面に印加電圧10KV $\phi$ を加えた後、塗設面の帯電圧を経時的に測定し、帯電圧の変化が認められなくなった際の帯電圧を飽和帯電圧とした。尚、飽和帯電圧の測定値より下記の基準により評価した。

【0081】

て300℃に加熱して熔融し15分間保持した後急冷して円板状サンプルをつくり着色度を観察した。別途、塗膜を設けないフィルムを用いて同様の条件にて円板状サンプルをつくりブランクとした。ブランクとの着色度の比較により下記のとおりに評価した

ランクA: 着色度がブランクとほぼ同等の極淡黄色(耐熱性良好)

ランクB: 着色度がブランクよりやや淡黄色に着色(耐熱性やや不良)

ランクC: 着色度がブランクより著しく、黄色に着色(耐熱性不良)

【0085】7. 耐ブロッキング性

10mm幅に切断したフィルムサンプルを用い、フィルムの塗膜塗設面と非塗設面とを重ね合わせて50kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加え、50℃にて10時間保持した後、

テレン成分 7.6 モル％、アクリル酸エチル成分 1.1 モル％、メタクリル酸エチル成分 4.4 モル％及び下記式 (III-1) で示される成分 (— [CH<sub>2</sub>—CHCONH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>—N' (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—] [CH<sub>2</sub>—OSO<sub>2</sub>—] —) 9.9 モル％共重合体 (a-1) 70 重量％、ジカルボン酸成分がテレフタル酸 (5.4 モル％) 及びイソフタル酸 (4.6 モル％)、グリコール成分がエチレングリコール (4.2 モル％)、ジエチレングリコール (1.2 モル％)、ネオペンチルグリコール (4.1 モル％) 及びポリエチレングリコール (5.5 モル％) の共重合体 (平均分子量: 19,700) であるポリエステル樹脂 (b-1) 18 重量％並びにポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (ポリオキシエチレンの繰返し単位数 = 9) (c-1) 1.2 重量％からなる組成物の 5 重量％水性液をグラビアコーターで塗布した。次いで塗布フィルムを 98℃で乾燥後、105℃で横方向に 3.8 倍延伸し、熱処理して制電性塗膜を塗設した厚さ 75 μm のフィルムをつくった。フィルムの制電性塗膜の厚さは 0.34 μm、光透過率は 8.4％であった。このフィルムの特性を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

【化 1 1】

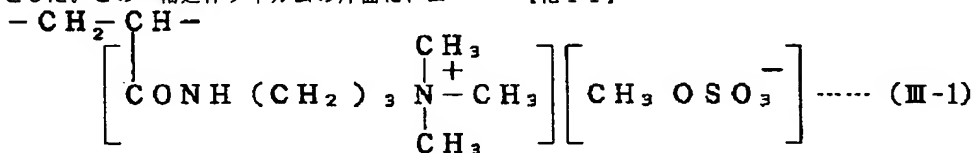
$$\left[ \text{H}_3 \right] \left[ \text{CH}_3 \text{OSO}_3^- \right] \cdots \cdots (\text{III-1})$$

厚さを表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして光線透過率が2%のフィルムを得た。このフィルムの特性を表1に示す。

【0094】〔実施例9～11〕塗液の組成、塗布厚さを表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして得たフィルムの特性を表1に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

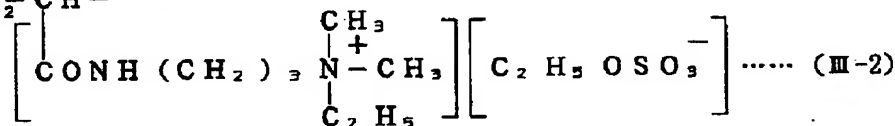
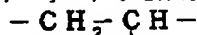


	制電性塗膜組成 (重量%) *			塗膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	フィルム特性		
	帯電防止剤		バインダー樹脂		表面固有抵抗 ( $\Omega$ )	背面導電性	再生フィルム 着色性
実施例1	a-1 (70%)	—	b-1 (18%)	0.34	$7.4 \times 10^9$	A	B
実施例2	a-1 (70%)	—	b-1 (18%)	0.24	$9.3 \times 10^9$	A	B
実施例3	a-1 (70%)	—	b-1 (18%)	0.18	$1.2 \times 10^{10}$	A	B
実施例4	a-1 (68%)	—	b-2 (20%)	0.29	$8.4 \times 10^9$	A	B
実施例5	a-1 (68%)	—	b-2 (20%)	0.18	$9.7 \times 10^9$	A	B
実施例6	a-2 (58%)	—	b-3 (20%)	0.32	$1.1 \times 10^{10}$	A	B
実施例7	a-2 (58%)	—	b-3 (20%)	0.19	$1.4 \times 10^{10}$	A	B
実施例8	a-1 (70%)	—	b-1 (18%)	0.28	$8.4 \times 10^9$	A	B
実施例9	a-1 (88%)	—	—	0.19	$6.4 \times 10^9$	A	B
実施例10	a-4 (65%)	—	b-1 (23%)	0.29	$9.6 \times 10^9$	A	B
実施例11	a-1 (62%)	a-3 (15%)	b-1 (11%)	0.33	$2.4 \times 10^{10}$	A	B
比較例1	—	—	—	—	$7.8 \times 10^{15}$	A	A
比較例2	a-3 (22%)	—	b-1 (66%)	0.22	$3.4 \times 10^{13}$	A	A
比較例3	a-5 (55%)	—	b-2 (33%)	0.18	$2.4 \times 10^{12}$	C	B

\*1 c-1: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (12重量%)

【0096】表1の制電性塗膜組成において帯電防止剤 [a-1]、[a-2]、[a-3]、[a-4]、  
[a-5]、バインダー樹脂 [b-1]、[b-2]、  
[b-3] およびその他の成分 [c-1] はそれぞれ下  
記の共重合体、化合物あるいは混合物である。

【0097】[a-1]: エチレン成分76モル%、ア  
クリル酸エチル成分11モル%、メタクリル酸エチル成  
分4モル%及び前記式(III-1)で示される成分(—[C  
H<sub>2</sub>CHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][C  
H<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]) 9モル%の共重合体(平均分子



【0099】[a-3]: スチレン成分45モル%、ス  
チレンスルホン酸ソーダ成分42モル%、アクリル酸メ  
チル成分6モル%及び2-ヒドロキシエチルアクリレ  
ート成分7モル%の共重合体(平均分子量: 54,600)

[a-4]: エチレン成分79モル%及び前記式(III-  
1)で示される成分(—[CH<sub>2</sub>CHCONH(C  
H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]) 40  
21モル%の共重合体(平均分子量: 7,700)

[a-5]: オクチル硫酸ソーダ82重量%及びデシル  
ベンゼンスルホン酸カウム18重量%の混合物。

【0100】[b-1]: ジカルボン酸成分がテレフ  
タル酸(54モル%)及びイソフタル酸(46モル%)、  
グリコール成分がエチレングリコール(42モル%)、  
ジエチレングリコール(12モル%)、ネオペンチルグ  
リコール(41モル%)及びポリエチレングリコール  
(5モル%)の共重合体(平均分子量: 19,700)

[b-2]: ポリエステル [b-1] 61重量%とアク

量: 7,200)

[a-2]: エチレン成分86モル%、アクリル酸エチ  
ル成分7モル%、メタクリル酸エチル成分2モル%及び  
下記式(III-2)で示される成分(—[CH<sub>2</sub>CHCON  
H(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]) 5モル%の共重合体(平均分子量:  
6,400)

【0098】

【化12】

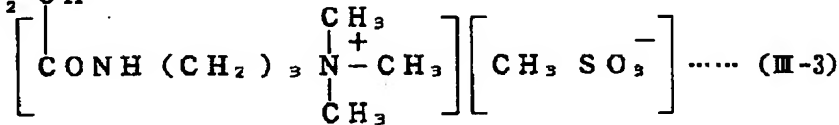
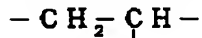
リル酸エチル成分16モル%、アクリル酸カリウム成分  
4モル%、メタクリル酸メチル成分53モル%、メタク  
リル酸グリシジル成分12モル%、2-ヒドロキシエチ  
ルアクリレート成分7モル%及びN-メトキシメチルア  
クリルアミド成分8モル%の共重合体39重量%の混合  
物

[b-3]: ポリエステル [b-1] 58重量%に対し  
てアクリル酸メチル(19モル%)、アクリル酸アンモ  
ニウム(8モル%)、メタクリル酸エチル(62モル  
)及びメタクリル酸グリシジル(11モル%) 42重  
量%をグラフト重合した共重合体(平均分子量: 41,  
500)

[c-1]: ポリオキシエチレンノニルフェニルエー  
テル(ポリオキシエチレンの繰り返し単位数=9)

【0101】[実施例12] 固有粘度0.62のポリエ  
チレンテレフタレートを熔融して冷却ドラム上にキャストし、次いで93℃にて縦方向に3.4倍延伸して一軸  
延伸フィルムを得た。この一軸延伸フィルムの片面に、

エチレン成分86モル%、アクリル酸エチル成分8モル%及び下記式(III-3)で示される成分(—[CH<sub>2</sub>CHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>])6モル%の共重合体(a-6:平均分子量5,500)38重量%、ジカルボン酸成分がテレフタル酸(56モル%)及びイソフタル酸(44モル%)、グリコール成分がエチレングリコール(72モル%)、ジエチレングリコール(10モル%)、ネオペンチルグリコール(12モル%)及びポリエチレングリコール(6モル%)の共重合体(平均分子量:18,500)10であるポリエステル樹脂(b-4)9重量%、メタクリル酸メチル成分51モル%、アクリル酸エチル成分39モル%、アクリル酸ヒドロキシエチル成分4モル%及び



【0103】[比較例4]水性液を塗布しない以外は実施例12と同様にして得たフィルムの特性を表2に示す。

【0104】[実施例13~18、比較例5]塗液の組成、塗布厚さを表2に記載のように変更した以外は実施例12と同様にして得たフィルムの特性を表2に示す。

【0105】[実施例19]酸化チタンを11重量%含む固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレートベースフィルムに使用し、フィルム厚みを180μmとし、塗液の組成、塗布厚さを表2に記載のように変更した以外は実施例12と同様にして光線透過率が1%のフィルムを得た。このフィルムの特性を表2に示す。

【0106】[実施例20]実施例12で得たフィルム

N-メチロールアクリルアミド成分6モル%の共重合体(平均分子量:45,500)であるアクリル樹脂(b-5)43重量%並びにポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(ポリオキシエチレンの繰返し単位数=9:c-1)10重量%からなる組成の5重量%水性液をグラビアコーターで塗布した。次いで塗布フィルムを102℃で乾燥後、105℃で横方向に3.9倍延伸し、225℃で熱処理して制電性塗膜を塗設した厚さ75μmの塗布フィルムをつくった。このフィルムの制電性塗膜厚さは0.13μm、光線透過率は88%であった。このフィルムの特性を表2に示す。

【0102】

【化13】

を粉砕し、チップ化した材料を用いた以外は実施例12と同様にして制電性塗膜を塗設したフィルムを得た。得られたフィルムは着色が少なく色相が良好なものであった。

【0107】[比較例6][a-7]の代りに[a-8]を用いた以外は比較例5と同様にして得たフィルムの塗膜塗設面の表面固有抵抗値は4.6×10<sup>11</sup>Ωであった。このフィルムを粉砕し、チップ化した材料を用いた以外は実施例12と同様にして制電性塗膜を塗設したフィルムを得た。得られたフィルムは淡黄色に着色した色相が不良なものであった。

【0108】

【表2】

	制電性塗膜組成(重量%) *1			塗膜厚さ (μm)	フィルム特性	
	帯電防止剤	バインダー樹脂			表面固有抵抗 (Ω)	再生フィルム 着色性
実施例12	a-6 (38%)	b-4 ( 9%)	b-5 (43%)	0.13	3.4×10 <sup>11</sup>	A
実施例13	a-6 (38%)	b-4 ( 9%)	b-5 (43%)	0.19	3.4×10 <sup>11</sup>	A
実施例14	a-6 (38%)	b-4 ( 9%)	b-5 (43%)	0.23	3.0×10 <sup>11</sup>	A
実施例15	a-6 (55%)	b-4 (20%)	b-5 (15%)	0.16	3.1×10 <sup>11</sup>	A
実施例16	a-6 (55%)	b-4 (20%)	b-5 (15%)	0.21	3.0×10 <sup>11</sup>	A
実施例17	a-6 (55%)	b-4 (20%)	b-5 (15%)	0.26	2.6×10 <sup>11</sup>	A
実施例18	a-6 (55%)	b-4 (20%)	b-5 (15%)	0.11	4.8×10 <sup>11</sup>	A
実施例19	a-6 (40%)	b-4 (18%)	b-5 (32%)	0.12	4.1×10 <sup>11</sup>	A
比較例 4	—	—	—	—	8.2×10 <sup>15</sup>	A
比較例 5	a-7 (37%)	b-4 (21%)	b-5 (32%)	0.18	3.7×10 <sup>12</sup>	A
比較例 6	a-8 (37%)	b-4 (21%)	b-5 (32%)	0.18	4.6×10 <sup>11</sup>	C

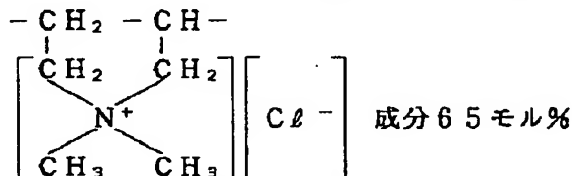
<sup>\*</sup> c-1:ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(10重量%)

【0109】表2の制電性塗膜組成において帯電防止剤[a-6]、[a-7]、[a-8]、バインダー樹脂[b-4]、[b-5]およびその他の成分[c-2]はそれぞれ下記の共重合体、化合物あるいは混合物である。

【0110】[a-6]:エチレン成分86モル%、アクリル酸エチル成分8モル%及び前記式(III-1)で示される成分(—[CH<sub>2</sub>CHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>])6モル%の共重合体(平均分子量:5,500)

〔a-7〕：スチレン成分56モル%、スチレンスルホン酸ソーダ成分35モル%、アクリル酸メチル成分7モル%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート成分2モル

〔a-8〕：アクリル酸エチル成分35モル%及び



の共重合体 (平均分子量：8,700)

〔0112〕〔b-4〕：ジカルボン酸成分がテレフタル酸(56モル%)及びイソフタル酸(44モル%)、グリコール成分がエチレングリコール(72モル%)、ジエチレングリコール(10モル%)、ネオペンチルグリコール(12モル%)及びポリエチレングリコール(6モル%)の共重合体(平均分子量：18,500)

〔b-5〕：メタクリル酸メチル成分51モル%、アクリル酸エチル成分39モル%、アクリル酸ヒドロキシエチル成分4モル%及びN-メチロールアクリルアミド成分6モル%の共重合体(平均分子量：45,500)

〔c-1〕：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(ポリオキシエチレンの繰り返し単位数=9)

〔0113〕〔実施例21〕酸化チタンを13重量%含む固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートを溶解して冷却ドラム上にキャストし、注いで℃にて縦方向に3.4倍延伸して一軸延伸フィルムとした。この一軸延伸フィルムの片面に、エチレン成分84モル%、アクリル酸メチル成分9モル%及び前記式(II-3)で示される成分(〔CH<sub>2</sub>CHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>〕<sub>n</sub>〔CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>〕<sub>m</sub>)7モル%の共重合体(a-9：平均分子量5,870)32重量%、メタクリル酸メチル成分30モル%、メタクリル酸エチル成分42モル%、アクリル酸メチル成分3モル%、アクリル酸エチル成分11モル%、アクリル酸成分1モル%、メ

%の共重合体(平均分子量：26,800)

〔0111〕

〔化14〕

タクリル酸グリシジル成分5モル%、アクリル酸2-ヒドロキシエチル成分3モル%、アクリルアミド成分2モル%及びN-メトキシメチルアクリルアミド成分3モル%の共重合体(b-6：平均分子量46,500、Tg=56℃)58重量%並びにエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロック共重合体(c-2：平均分子量4,050)10重量%からなる組成の5重量%水性液をグラビアコーターで塗布した。次いで塗布フィルムを104℃で乾燥後、108℃で横方向に3.9倍延伸し、222℃で熱処理して制電性塗膜を塗設した厚さ195μmの塗布フィルムをつくった。このフィルムの制電性塗膜厚さは0.12μm、光線透過率は0%であった。フィルムの特性を表3に示す。尚、このフィルムの耐ブロッキング性、耐削れ性の評価結果はいずれもAであった。

〔0114〕〔実施例22~30、比較例7〕塗液の組成、塗布厚さを表3に記載のように変更した以外は実施例21同様にして得たフィルムの塗膜特性の結果を表3に示す。また、このフィルムの耐ブロッキング性、耐削れ性、インキ接着性及び耐熱性の評価結果を表4に示す。

〔0115〕

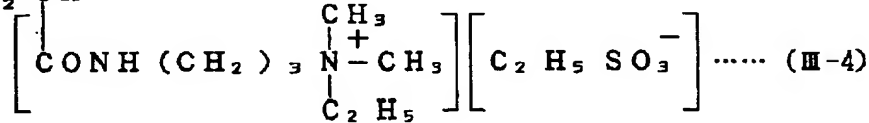
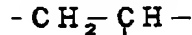
〔表3〕

	制電性塗膜組成(重量%)				塗膜厚さ (μm)	塗膜特性	
	帯電防止剤	バインダー樹脂		界面活性剤		表面エネルギー (dyne/cm)	水接触角 (度)
実施例21	a-9(32)	b-6(58)	—	c-2(10)	0.12	61	72
実施例22	a-9(32)	b-6(58)	—	c-2(10)	0.18	61	72
実施例23	a-9(32)	b-6(58)	—	c-2(10)	0.22	61	72
実施例24	a-9(37)	b-6(53)	—	c-3(10)	0.11	64	74
実施例25	a-9(37)	b-6(53)	—	c-3(10)	0.17	64	74
実施例26	a-9(43)	b-6(47)	—	c-3(10)	0.13	65	74
実施例27	a-9(43)	b-6(47)	—	c-4(10)	0.20	65	74
実施例28	a-10(32)	b-7(58)	—	c-3(10)	0.14	59	81
実施例29	a-10(30)	b-7(50)	b-8(50)	c-4(10)	0.19	32	72
実施例30	a-9(31)	b-6(31)	b-9(28)	c-4(10)	0.20	68	30
比較例7	—	b-6(90)	—	c-2(10)	0.13	52	63

	フイルム特性					
	飽和帯電圧 (KV)		インキ接着性	耐刮れ性	耐熱性	耐ブロッキング性
実施例21	0.2	A	A	A	A	A
実施例22	0.2	A	A	A	A	A
実施例23	0.1	A	A	A	A	A
実施例24	0.2	A	A	A	A	A
実施例25	0.1	A	A	A	A	A
実施例26	0.1	A	A	A	A	A
実施例27	0.1	A	A	A	A	A
実施例28	0.2	A	A	A	A	A
実施例29	0.7	A	B	B	B	B
実施例30	0.9	A	B	B	B	B
比較例7	3.5	C	A	A	A	A

【0117】表3の制電性塗膜組成において帯電防止剤 [a-9] 及び [a-10]、バインダー樹脂 [b-6]、[b-7]、[b-8] 及び [b-9]、界面活性剤 [c-2]、[c-3] 及び [c-4] はそれぞれ下記の共重合体である。

【0118】[a-9]：エチレン成分84モル%、アクリル酸メチル成分9モル%及び下記式(III-3)で示される成分（ $-\text{CH}_2\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3[\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ ）7モル%の共



【0120】[b-6]メタクリル酸メチル成分30モル%、メタクリル酸エチル成分42モル%、アクリル酸メチル成分3モル%、アクリル酸エチル成分11モル%、アクリル酸成分1モル%、メタクリル酸グリシジル成分5モル%、アクリル酸2-ヒドロキシエチル成分3モル%、アクリルアミド成分2モル%及びN-メトキシメチルアクリルアミド成分3モル%の共重合体（平均分子量46,500、 $T_g=56^\circ\text{C}$ ）

[b-7]：メタクリル酸エチル成分78モル%、アクリル酸メチル成分8モル%、アクリル酸ブチル成分1モル%、アクリル酸成分1モル%、メタクリル酸グリシジル成分5モル%、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル成分3モル%、アクリルアミド成分1モル%及びN-メチロールアクリルアミド成分3モル%の共重合体（平均分子量：29,600、 $T_g=66^\circ\text{C}$ ）

[b-8]：共重合体 [b-7] 32重量部に水酸基を有するポリジメチルシロキサン（酸価67）68重量部を共重合せしめたブロック共重合体。（平均分子量：44,500）

[b-9]：ジカルボン酸成分がイソフタル酸（14モル%）、アジピン酸（5モル%）及び5-Kスルホイソフタル酸（81モル%）、グリコール成分がジエチレン

重合体（平均分子量：5,870）

[a-10]：エチレン成分89モル%、アクリル酸エチル成分5モル%及び下記式(III-4)で示される成分（ $-\text{CH}_2\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-]$ ）6モル%の共重合体（平均分子量：5,750）

【0119】

【化15】

グリコール（93モル%）及び1,4-ブタンジオール（7モル%）の共重合体（平均分子量：14,200）

[c-2]：エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体（平均分子量：4,050）

[c-3]：エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体（平均分子量：6,560）

[c-4]：エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体（平均分子量：4,710）

【0121】【実施例31】実施例21で得た塗布フィルムの制電性塗膜非塗設面に磁性酸化鉄を含む磁性層を塗設し、更に保護層を塗設した後、反対面（制電性塗膜塗設面）に紫外線硬化型インキをオフセット印刷し、紫外線照射して硬化させた。このフィルムを裁断してカードを作製したが、工程上トラブルもなく、カードの取り扱い性や磁性層、インキ層の密着性も実用上問題なかった。

【0122】

【発明の効果】本発明の制電性フィルムは、特定構造の帯電防止剤を用いるので帯電防止剤の背面転写性に優れ、かつ比較的薄い制電性塗膜でも高い制電性が得られるため磁気カードや包装材料、写真材料、グラフィック材料、製版フィルム、OHPフィルム、磁気記録媒体等



に有用である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 27/08			B32B 27/08	
27/18			27/18	D
C08J 7/04	CFD		C08J 7/04	CFD D